



TITLE:

Theomodynamic Studies on Polyelectrolyte Solutions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okubo, Tsuneo

CITATION:

Okubo, Tsuneo. Theomodynamic Studies on Polyelectrolyte Solutions.
京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213386>

RIGHT:

氏 名	大 久 保 恒 夫 お お く ぼ つね お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 212 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Thermodynamic Studies on Polyelectrolyte Solutions (高分子電解質溶液に関する熱力学的研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 中島章夫 教授 稲垣 博 教授 西島安則

論 文 内 容 の 要 旨

溶液の平衡的性質を論ずる上で自由エネルギーは最も基本的な量の一つであるが、本論文は合成および生体高分子電解質溶液について、自由エネルギーに関連する量として平均活量係数、単独イオン活量係数、浸透圧係数、部分モル体積などを論じたもので、第1章の緒論を含め8章から成りたっている。

従来、高分子電解質溶液の溶質活量について多くの報文があるが、それらでは対イオンの単独イオン活量が注目されているにすぎない。著者は高分子電解質溶液の性質を論ずる上で、溶質の平均活量係数の把握が物理的に重要であることを指摘し、まずこの量の測定法として二つの新しい方法を提案した。その一つは、濃淡電池の起電力を測定することによるもので、第2章で装置の製作、ならびにその装置によるポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコールのグリオキシル酸部分アセタール化物のソーダ塩、ポリエチレンイミン塩酸塩の平均活量係数の測定結果が論述されている。得られた平均活量係数の高分子濃度依存性は、他の実験結果から求められたパラメータを用いることにより、計算された理論曲線とよい一致を示すことが確められた。1—1型低分子電解質については、平均活量係数 γ の対数 $10\lg \gamma$ が溶質の重量モル濃度 m の平方根に比例することが知られているが、上記の高分子電解質の場合 $10\lg \gamma$ が m の立方根に比例して減少するという結果が得られ、著者はこの理由として高分子鎖上の電荷が分子鎖のひろがり内に局在化していることならびに対イオンを介して高分子イオン間に引力が働くことを推察している。

浸透圧係数を測定し、Gibbs-Duhem 式を用いることにより溶質の平均活量係数を求めることが可能であるが、著者は等圧法による独自の測定法を開拓した。第3章の前半では、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニル硫酸の各種の塩、ポリスチレンスルホン酸の各種の塩、ポリリン酸の各種の塩の水溶液系(2成分系)について、また後半ではポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルスルホン酸ソーダの含添加塩水溶液系(3成分系)について、この方法により求められた平均活量係数が論議された。対イオンとしては、Li, Na, K, Ca, Ba, N($n\text{C}_4\text{H}_9$)₄, N($n\text{C}_3\text{H}_7$)₄, N(C_2H_5)₄, N(CH_3)₄, N(CH_3)₃, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, NH_4 が用いられ、平均活量係数の溶質濃度依存性に及ぼす対イオン、マクロイオンの効果が、対イオンの部分モルエ

ントロピー、マクロイオンの構造を考慮し、水構造のイオンによる変化という観点から逐一詳細に検討され、また3成分系の実験からは、第2ピリアル係数の添加塩濃度依存性について理論的な考察が行なわれている。

第4章は平均活量係数と対イオン活量係数からマクロイオンの単独イオン活量を求め、この量の溶質濃度依存性を論じたものである。マクロイオンの単独イオン活量の対数と溶質の重量モル濃度間には負の傾斜をもつ直線関係が成立し、この傾斜が電荷密度、重合度の低下と共に減少することが確められ、高分子電解質水溶液の熱力学的性質に与えるマクロイオン活量の顕著な寄与が指摘された。

第5章は活量係数の圧力依存性を示す熱力学量である部分モル体積に関する検討である。ポリアクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリエチレンスルホン酸塩、ポリエチレンジイミンの塩について高分子電解質の部分モル体積が求められ、それからマクロイオンのモル体積が計算された。著者はこのマクロイオンのモル体積が、マクロイオンの固有体積、疎水性構造の寄与、電縮による水和の寄与の3者からなるものと考え、上記のマクロイオンの水和数を決定している。

第6章では中性高分子ならびに電解質高分子の水溶液中における共溶質（ナフタレン、ジフェニルが用いられた。）の溶解性が活量係数を用いて検討された。多種の高分子について実験が行なわれ、高分子の疎水性が増加するにつれて共溶質の溶解性が増加することが明らかにされ、また弱高分子電解質のマクロイオンの Setchenow 定数が、疎水性構造の効果と電縮による水和の効果の観点から詳細に検討された。

第7章は電導度、輸率に関する論議であり、得られた測定結果から高分子電解質の対イオン固定がマクロイオンの水和殻の外側で起こること、およびマクロイオンの対イオンによる会合が水の電縮と関連することが推察された。

第8章は電解質ポリペプチド、電解質生体高分子の平均活量係数、単独イオン活量係数、輸率、部分モル体積の測定に基づく熱力学的考察をまとめたもので、試料としてはポリ-L-グルタミン酸ソーダ、ポリデオキシリボ核酸（DNA）のソーダ塩が用いられた。測定結果より、ポリグルタミン酸イオンが強い水構造形成能があることが指摘され、またポリペプチドのコンホメーションについても詳細な検討が加えられた。DNA については DNA 分子と水分子の間に強い短距離相互作用が存在することなどが指摘された。

論文審査の結果の要旨

高分子電解質溶液に関しては従来かなりの数の研究があるが、理論ならびに実験上の難点のため未知の領域が多く残されている。本論文は熱力学的性質を、マクロイオン成分と対イオン成分とからなる溶質高分子電解質の平均活量係数によって捕捉し、熱力学的性質に与える高分子の重合度、電荷数、疎水基の種類、形態変化、などの効果を検討したもので、得られた注目すべき成果は、次のようにまとめられる。

1) 今まで未知であった高分子電解質の平均活量係数の測定を濃淡電池の起電力測定による方法、ならびに等圧法による蒸気圧測定による方法により初めて試み、測定方法を確立した。

2) 高分子溶液研究で従来行なわれていた対イオンの単独イオン活量係数による検討のみでは不十分で熱力学考察のためには平均活量係数が用いられねばならないことを実証した。

3) 高分子電解質の平均活量係数が低分子電解質の場合と異なり、見掛け立方根則に従うことを見出し、その原因が非常に強い対イオン—マクロイオン間の引力に基づくマクロイオン—マクロイオン間の引力によるものであることを指摘した。

4) 水—高分子電解質—低分子電解質からなる三成分系における蒸気圧測定より第2ビリアル係数を評価する方法を確立した。

5) 高分子電解質の部分モル体積の測定により、電縮による水和と疎水性基周辺の氷状構造形成による水和を分離して議論し、種々のマクロイオンの水和数を決定した。

6) 高分子周辺の氷状構造形成により、炭化水素類の水に対する溶解度に影響があるものと推察し、詳細な実験と考察を試みた。

7) 合成ポリペプチド電解質、ポリデオキシリボ核酸 (DNA) のソーダ塩について各種の熱力学量を測定し、ポリグルタミン酸イオンが強い氷構造形成能を持つことを指摘し、DNA の場合には合成高分子電解質において見られた静電的相互作用のほかに、溶質—溶媒間の非静電的相互作用もまた顕著に作用することを見出した。

以上のごとく本論文は、高分子電解質溶液について、これまで未解決であった問題を解明したもので、学術上ならびに實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。